

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-018093

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C25D 13/08

C25D 13/20

(21)Application number : 08-168011

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1996

(72)Inventor : SASAKI MOTOHIRO
YOSHIOKA KATSUAKI
NAGAI KATSUTOSHI

(54) FILM FORMING METHOD AND FILM FORMING METAL MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating film having excellent adhesion property with a metal and corrosion resistance by dipping a metal material in a soln. containing a specified material.

SOLUTION: After a iron-based metal material or the like is degreased, the metal is subjected to pretreatment with an amino-based coupling agent. Then the metal is dipped in a soln. containing at least one kind of the following compsns. A, B and C. The compsn. A is a monomer having active ester groups or sulfonium groups in one molecule, the compsn. B is an emulsion having active ester groups which can be obtd. by copolymn. of the compsn. A and radical polymerizable unsatd. monomers, and the compsn. C is a composite emulsion which has active ester groups and consists of inorg. particles as cores each coated with a coating layer of a copolymer of the compsn. A and radical polymerizing unsatd. monomers. The active ester groups included in the compsn. A, B and C fast react with the amino groups in the coupling agent used in the pretreatment process at normal temp. to form bonds such as $\sim\text{CO}\sim\text{NH}\sim$. Thereby, a coating film having excellent adhesion property and corrosion resistance is formed on the metal surface.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-18093

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 13/08			C 2 5 D 13/08	
13/20			13/20	C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平8-168011

(22)出願日 平成8年(1996)6月27日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 佐々木 基寛

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社東京事業所内

(72)発明者 吉岡 克昭

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社東京事業所内

(72)発明者 長井 勝利

山形県米沢市下花沢2丁目6番61号

(74)代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

(54)【発明の名称】 皮膜形成方法及び皮膜形成金属素材

(57)【要約】

【課題】 リンやクロム化合物を使用せず、スラッジを発生させない耐食性に優れた金属表面の皮膜形成方法を提供する。

【解決手段】 金属素材に対して、(a)脱脂処理工程、(b)アミノ系カップリング剤及び/又はメルカプト系カップリング剤による前処理工程、(c)下記(c-1)の皮膜形成工程、を順次経て、(c-1)の皮膜形成工程は、(A)、(B)又は(C)の少なくとも1種の組成を含む水溶液に浸漬することにより皮膜を形成する工程であり、(A)活性エステル基及びスルホニウム基を同一分子内に含有するモノマー、(B)上記

(A)のモノマーとラジカル重合性不飽和モノマーとの共重合により得られる活性エステル基を有するエマルション、(C)無機粒子を核として、上記(A)のモノマーとラジカル重合性不飽和モノマーとの共重合してなる被覆層で上記無機粒子が被覆された活性エステル基を有する複合エマルションである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属素材に対して、下記(a)～(c)の工程を順次経る皮膜形成方法であって、

(a) 脱脂処理工程、

(b) アミノ系カップリング剤及び／又はメルカプト系カップリング剤による前処理工程、

(c) 下記(c-1)又は(c-2)の皮膜形成工程、
前記(c-1)の皮膜形成工程は、下記(A)、(B)又は(C)の少なくとも1種の組成を含む水溶液に浸漬することにより皮膜を形成する工程、

(A) 活性エステル基及びスルホニウム基を同一分子内に含有するモノマー、

(B) 上記(A)のモノマーとラジカル重合性不飽和モノマーとの共重合により得られる活性エステル基を有するエマルジョン、

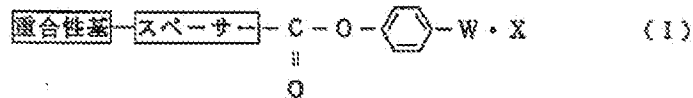
(C) 無機粒子を核として、上記(A)のモノマーとラジカル重合性不飽和モノマーとの共重合してなる被覆層で上記無機粒子が被覆された活性エステル基を有する複合エマルジョン、

前記(c-2)の皮膜形成工程は、上記(A)、(B)又は(C)の少なくとも1種の組成を含む水溶液に前記金属素材を浸漬し、この金属素材を陰極として、前記陰極と陽極との間に通電し、前記組成を電解重合させることにより皮膜を形成する工程、

であることを特徴とする皮膜形成方法、

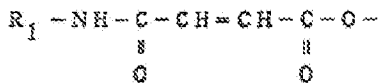
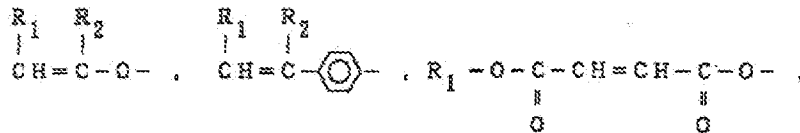
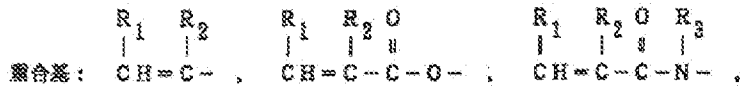
【請求項2】 請求項1に記載の(A)活性エステル基及びスルホニウム基を同一分子内に含有するモノマーが、下記化1に示す一般式(I)を有することを特徴とする皮膜形成方法、

【化1】



(式中、重合性基とスペーサーの組み合わせは下記化2の通り、またW及びXは化3の通りである。)

【化2】

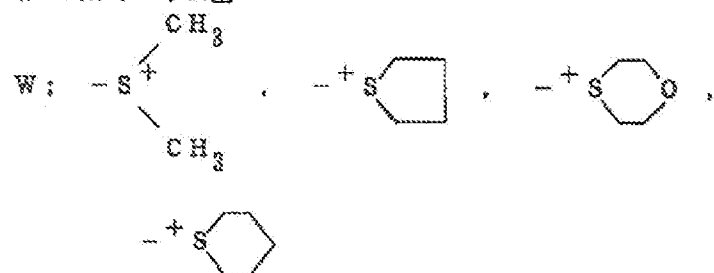


但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 ：水素、フェニル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、のいずれかであって、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一でも異なってもよい。

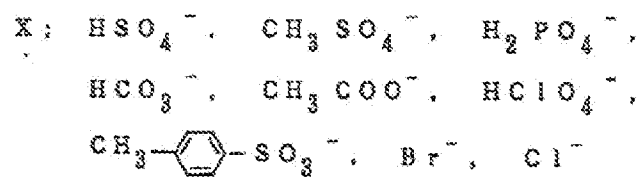


【化3】

W=スルホニウム基

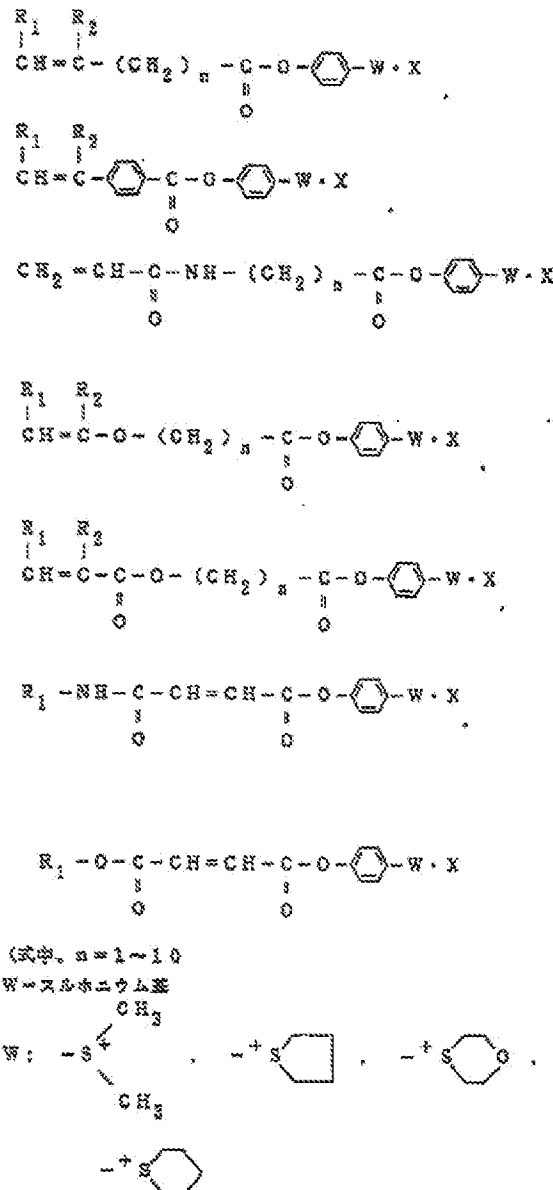


X=対アニオン



【請求項3】 請求項1に記載の(A)活性エステル基及びスルホニウム基を同一分子内に含有するモノマーが、下記化4に示す構造式を有するモノマーの少なくとも

も1種であることを特徴とする皮膜形成方法。
【化4】



【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかの皮膜形成方法によって皮膜形成することを特徴とする皮膜形成金属素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は皮膜形成方法、特に金属素材の下地処理（表面処理）において金属表面との密着性及び耐食性に優れた有機皮膜あるいは有機皮膜及

び無機皮膜を形成する皮膜形成方法及び皮膜形成された金属素材に関する。

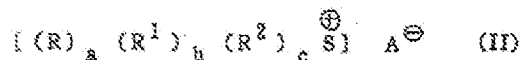
【0002】

【従来の技術】 通常、金属表面に塗装する場合には、まず金属表面の脱脂を行った後、下地処理（表面処理）を行い、その後塗装を行う。従来、金属表面処理としては、金属表面に耐食性を付与したり、金属表面上に塗装される塗料と金属表面との密着性を向上させるために、

【0003】しかしながら、リン酸亜鉛処理の場合には、廃水中に含まれるリンが水質の富栄養化をもたらす、水質汚染の原因となるおそれがあり、また表面処理中にスラッジも発生する。一方、クロメート処理の場合には、処理液中のクロムが有害物質であり、環境や人体に悪影響を及ぼすおそれがある。このため、通常、高価な廃水処理設備が必要となり、経済性にやや劣るという問題があった。

【0005】なお、特開平2-264756号公報の「感放射線性のあるエチレン系不飽和の共重合可能なスルホニウム塩及びその製造方法」には、下記化5に示す一般式(II)の構造を有する光硬化性組成物が開示されている。

1451



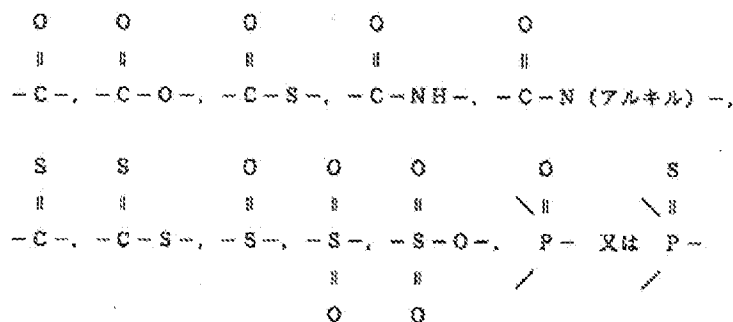
あり、 b は、0より2まで(2を含む)の整数であり、 c は、0又は1に等しい整数であり、その際、和 $a+b+c=3$ である。

【0010】そして基 $R^1 \sim R^2$ の少なくとも1つは下記
化6に示す基の1つを結合して含み、

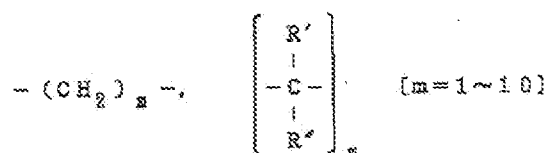
146

$$\begin{array}{c} \text{---O---W---X---Z---C---C=CH}_2 \text{ X---O---W---X---Z---CH=CH}_2 \\ \quad \quad \quad \text{B} \quad \text{I} \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{Y} \end{array}$$

MK71



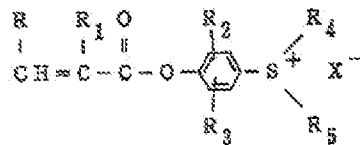
[148]



た、ポリオキサアルキレン基で2~20の酸素原子を含み、それらの酸素原子の少なくとも1つの $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基を介して互いに結合されているもの、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}$

—(CH₂)_n—
—(CH₂)_m—O—CO—(CH₂)_n—又は—(CH₂)_m—CO—O—(CH₂)_n—、[m=1~10, n=1~10]の基の1つ、場合により1~4炭素原子を含むアルキル、OH、OCH₃、OC₂H₅、SH、SCH₃、SC₂H₅等によりo-、m-及び/又はp-位置に置換されたフェニレン基等を表す。

【0011】Yは、H、1~6炭素原子を含むアルキル



(式中、Rは水素、C₁~C₄のアルキル基、フェニル基、

R₁は水素、C₁~C₄のアルキル基、

R₂、R₃は独立して水素、ハロゲン、C₁~C₄のアルキル基、

R₄、R₅は独立してC₁~C₄のアルキル基を示す。

Xはアルキル硫酸イオン、ハロゲンイオン、過硫酸イオン、硫酸水素イオン、p-トルエンスルホン酸イオンのいずれかである。)

また、米国特許4,528,384号には、カチオン性
の新規ポリマーの原料として、例えば下記化10に示す
構造を有するエチレン性不飽和芳香族スルホニウム塩等

又はフェニルを、Zは、O又はNYを表す。)

また、特開平5-32618号公報の「新規アクリレート化合物」には、臨床診断用薬の担体等に利用される機能性高分子の原料として、下記化9に示す構造を有する新規アクリル誘導体が開示されている。

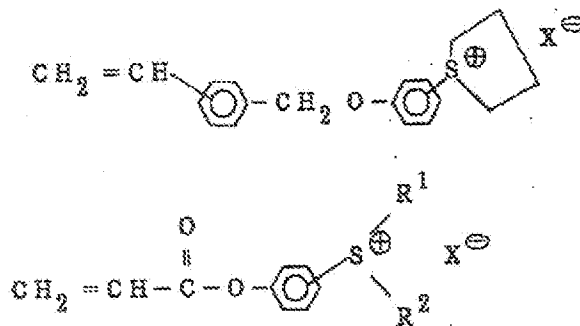
【0012】

【化9】

が開示されている。

【0013】

【化10】



(式中、X[⊖]はCl[⊖]、CH₃COO[⊖]等のアニオンである。)

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平2-264756号公報、特開平5-32618号公報、米国特許4,528,384号のそれぞれに開示されたエチレン性不飽和芳香族スルホニウム塩は、いずれも光硬化性組成物や、臨床診断用薬の担体や、カチオン界面活性剤に用いられるものであり、金属素材の塗装前の下地処理に用いた例はない。

【0015】すなわち、現在、金属材料表面の下地処理において、金属表面に有機皮膜又は有機/無機皮膜からなる皮膜を形成する方法は見当たらず、依然として環境対策やスラッシュ防止方法を講じながら、金属表面の下地処理を行わなければならなかった。このため、高価な廃水処理設備や金属表面処理設備が必要となり、経済性に劣る。

【0016】本発明は上記従来の課題に鑑みたものであ

り、その目的は、金属素材の下地処理(表面処理)において金属表面との密着性及び耐食性に優れた有機皮膜あるいは有機皮膜及び無機皮膜を形成する皮膜形成方法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成するために、本発明に係る皮膜形成方法は、金属素材に対して、下記(a)~(c)の工程を順次経る皮膜形成方法であって、(a)脱脂処理工程、(b)アミノ系カップリング剤及び/又はメルカプト系カップリング剤による前処理工程、(c)下記(c-1)又は(c-2)の皮膜形成工程、前記(c-1)の皮膜形成工程は、下記(A)、(B)又は(C)の少なくとも1種の組成を含む水溶液に浸漬することにより皮膜を形成する工程、(A)活性エステル基及びスルホニウム基を同一分子内に含有するモノマー、(B)上記(A)のモノマーとラ

ジカル重合性不飽和モノマーとの共重合により得られる活性エステル基を有するエマルジョン、(C)無機粒子を核として、上記(A)のモノマーとラジカル重合性不飽和モノマーとの共重合してなる被覆層で上記無機粒子が被覆された活性エステル基を有する複合エマルジョン、前記(c-2)の皮膜形成工程は、上記(A)、(B)又は(C)の少なくとも1種の組成を含む水溶液に前記金属素材を浸漬し、この金属素材を陰極として、前記陰極と陽極との間に通電し、前記組成を電解重合させることにより皮膜を形成する工程、である皮膜形成方法である。

【0018】(c)皮膜形成工程における上記(A)、(B)又は(C)の組成に含まれる(A)モノマーの活性エステル基は、(b)前処理工程で用いられるカップリング剤中のアミノ基やチオール基と常温で素早く反応する反応性が高い官能基である。従って、(b)前処理工程において、金属表面に予めアミノ基やチオール基のような官能基を固定化しておけば、アミノ基やチオール基のような官能基と活性エステル基が反応して、 $-CO-NH-$ や $CO-S-$ 結合が形成され、上記(A)、(B)又は(C)の組成からなる密着性及び耐食性に優れた有機皮膜あるいは有機皮膜/無機皮膜を金属表面に形成することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】上述したように、本発明に係る皮膜形成方法は、金属素材に対して、下記(a)～(c)の工程を順次経る皮膜形成方法であって、(a)脱脂処理工程、(b)アミノ系カップリング剤及び/又はメルカプト系カップリング剤による前処理工程、(c)下記(c-1)又は(c-2)の皮膜形成工程、前記(c-1)の皮膜形成工程は、下記(A)、(B)又は(C)の少なくとも1種の組成を含む水溶液に浸漬することにより皮膜を形成する工程、(A)活性エステル基及びスルホニウム基を同一分子内に含有するモノマー、(B)上記(A)のモノマーとラジカル重合性不飽和モノマーとの共重合により得られる活性エステル基を有するエマルジョン、(C)無機粒子を核として、上記(A)のモノマーとラジカル重合性不飽和モノマーとの共重合してなる被覆層で上記無機粒子が被覆された活性エステル基を有する複合エマルジョン、前記(c-2)の皮膜形成工程は、上記(A)、(B)又は(C)の少なくとも1種の組成を含む水溶液に前記金属素材を浸漬し、この金属素材を陰極として、前記陰極と陽極との間に通電し、前記組成を電解重合させることにより皮膜を形成する工程、である皮膜形成方法である。

【0020】さらに、本発明に係る皮膜形成金属素材としては、例えば鉄、アルミニウム、亜鉛、溶融亜鉛めっき鋼板等の合金化めっき鋼板、各種めっき鋼板、ステンレス等に、上記皮膜形成方法により皮膜を形成したものである。

【0021】(a)脱脂処理工程

アルカリまたは酸を用いて、金属表面に付着している油脂等を除去する工程をいう。

【0022】(b)前処理工程

アミノ系カップリング剤及び/又はメルカプト系カップリング剤を用いて、金属素材表面に、アミノ基及び/又はメルカプト基($-SH$ 基、又はチオール基ともいう)を固定する工程である。上記カップリング剤を金属表面に固定化する方法として、浸漬処理方法と電解重合処理方法の2通りの方法を用いることができる。

【0023】<浸漬処理方法>浸漬処理方法は、下記カップリング剤を以下に示す溶媒に所定濃度溶解させ、この浸漬液中に金属素材を所定時間浸漬する方法である。

【0024】上記カップリング剤としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン(チッソ(株)製、「S360」)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(チッソ(株)製、「S330」)、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(チッソ(株)製、「S320」)、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(チッソ(株)製、「S310」)、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン(東レダウ(株)製、「SH6020」)、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(チッソ(株)製、「UPS-E」)、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製、「プレナクトKR4」)等のアミノ基を有するアミノ系カップリング剤や、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(東レダウ(株)製、「SH6062」)、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン(東レダウ(株)製、「SH6062」)等のメルカプト基を有するメルカプト系カップリング剤が好ましい。

【0025】上記溶媒としては、例えば水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール(IPA)、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、クロロホルム、塩化メチレン等が挙げられ、好ましくは水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール(IPA)である。

【0026】また、浸漬液中の上記カップリング剤の濃度は、好ましくは0.1～10wt%であり、より好ましくは0.5～3wt%である。上記カップリング剤の濃度が0.1wt%未満の場合には、金属表面に対する上記カップリング剤の固定化が不十分のため、金属表面へ上記(A)、(B)又は(C)の組成物が析出しにくくなる。このため、耐食性が低下する。一方、上記カップリング剤の濃度が10wt%を超える場合には、浸漬液の縮合反応が起こりやすくなり保存安定性が劣化する。

【0027】また、金属素材の浸漬液中への浸漬時間

は、0.1秒～10分が好ましく、より好ましくは1秒～5分である。浸漬時間が0.1秒未満の場合には、金属表面へ上記(A)、(B)又は(C)の組成物が析出しにくくなる。このため、皮膜が薄くなり耐食性が低下する。一方、浸漬時間が10分を超えても、所望の皮膜以上の効果は得られず、処理時間が長くなるのみである。

【0028】<電解重合処理方法>電解重合処理方法は、下記カップリング剤と下記の支持電解質とを溶媒に溶かして、金属素材を陰極にして、陰極と陽極との間に通電し、下記カップリング剤を電解重合させ、金属表面に重合させて固定化する方法である。

【0029】上記カップリング剤としては、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンチオールモノナトリウム塩(三協化成(株)製、「サンチオールN-1」)、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンチオールトリナトリウム塩(三協化成(株)製、「サンチオールN-W」)等のトリアジンチオールが好ましい。

【0030】上記溶媒は、水が好ましい。また、支持電解質としては、炭酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウム等が好ましい。

【0031】電解質溶液の上記カップリング剤の濃度は、好ましくは0.1mM～100mMであり、より好ましくは5mM～50mMである。上記カップリング剤の濃度が0.1mM未満の場合には、金属表面へ上記(A)、(B)又は(C)の組成物が析出しにくくなる。このため、皮膜が薄くなり耐食性が低下する。一方、上記カップリング剤の濃度が100mMを超える場合には、電解重合時に凝集物が析出して、後の(c)皮膜形成工程に支障が生じる。

【0032】また、電解重合時における電流密度は、2.5～30mA/cm²が好ましく、より好ましくは10～20mA/cm²である。電流密度が2.5mA/cm²未満の場合には、金属表面に対する上記カップリング剤の固定化が不十分であるため、金属表面へ上記

(A)、(B)又は(C)の組成物が析出しにくくなる。従って、皮膜が薄くなり耐食性が低下する。一方、電流密度が30mA/cm²を超えた場合には、金属表面へ上記(A)、(B)又は(C)の組成物の析出量は増えるものの、所望の耐食性を超える効果は得られず、経済性に劣る。

【0033】電解重合の通電時間は、10秒～5分が好ましく、より好ましくは30秒～60秒である。通電時間が10秒未満の場合には、金属表面に対する上記カップリング剤の固定化が不十分であるため、金属表面へ上記(A)、(B)又は(C)の組成物が析出しにくくなる。従って、皮膜が薄くなり耐食性が低下する。一方、通電時間が5分を超える場合には、金属表面に対する上記カップリング剤の固定化量が増大し、その後の(c)皮膜形成工程において上記(A)、(B)又は(C)の組成物からなる皮膜を形成しても、金属表面に対する皮膜の密着性が低下してしまう。

【0034】(c)皮膜形成工程

皮膜形成工程は、図1～図3及び以下に述べる(c-1)皮膜形成工程又は(c-2)皮膜形成工程のいずれかを用いることができる。

【0035】(c-1)の皮膜形成工程

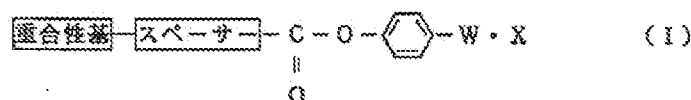
(c-1)の皮膜形成工程は、下記(A)、(B)又は(C)の少なくとも1種の組成を含む水溶液に浸漬することにより皮膜を形成する工程である。

【0036】上記(A)活性エステル基及びスルホニウム基を同一分子内に含有するモノマー(以下、「AEM」という。なお、「AEM」はactive ester monomerの略である)の水溶液に浸漬して皮膜を形成する工程は、図1に示す通りである。

【0037】上記(A)活性エステル基及びスルホニウム基を同一分子内に含有するモノマー(AEM)は、下記化1に示す一般式(I)を有することが好ましい。

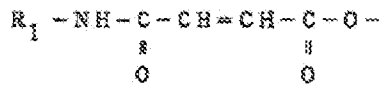
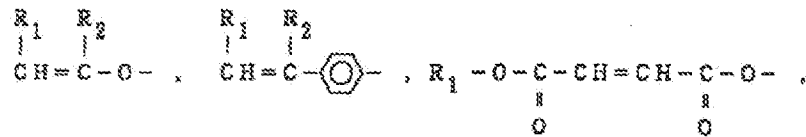
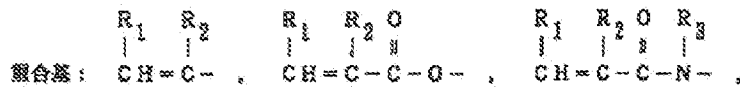
【0038】

【化11】

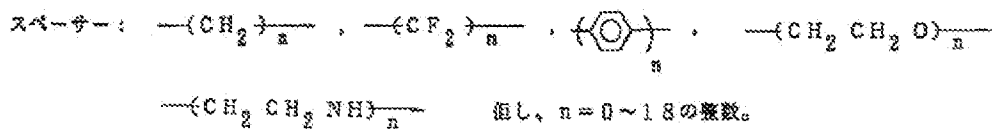


(式中、重合性基とスペーサーの組み合わせは下記化12の通り、またW及びXは化13の通りである。)

【化12】

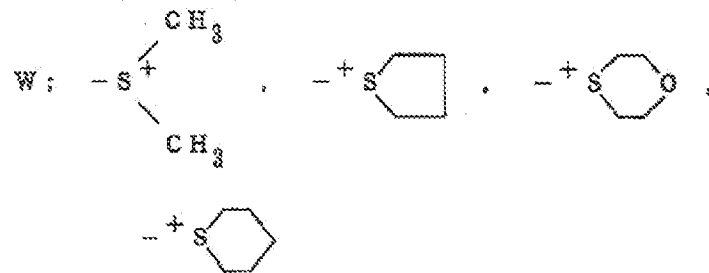


但し、 R_1, R_2, R_3 : 水素、フェニル基、
 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、
 のいずれかであって、
 R_1, R_2, R_3 は同一でも異
 なってもよい。

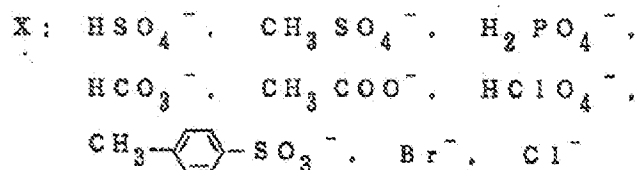


【化13】

W=スルホニウム基



X=対アニオン



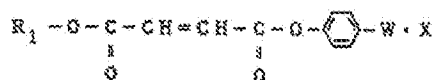
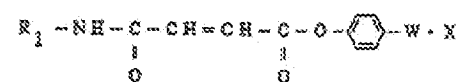
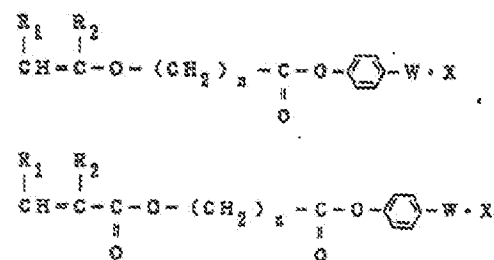
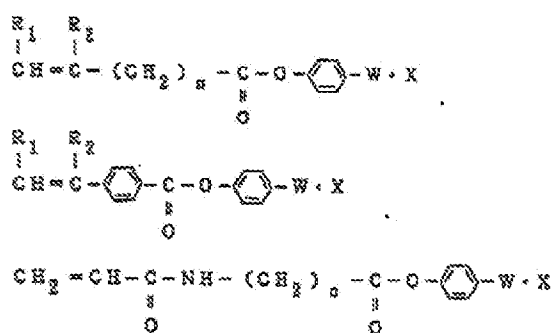
本実施形態において、活性エステル基は、上記構造式中のベンゼンに隣接するエステル基をいう。

【0039】更に好ましい(A)活性エステル基及びスルホニウム基を同一分子内に含有するモノマー(AE

M)は、下記化14に示す構造式を有するモノマーである。

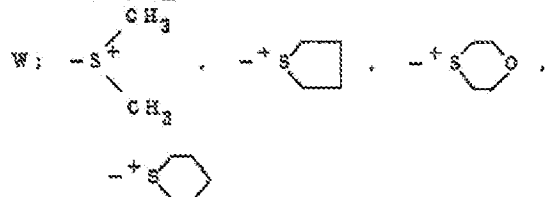
【0040】

【化14】

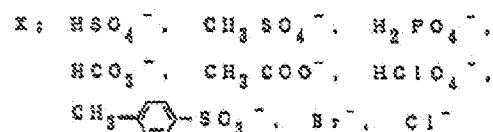


(式中、 $n=1 \sim 10$)

W=スルホニウム基



X=対アニオン



R_1, R_2, R_3 : 水素、フェニル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、
のいずれかであって、
 R_1, R_2, R_3 は同一でも異なってもよい。

また、スルホニウム基Wは、上述のスルホニウム基の中で $-S-(CH_2)_2$ がより好ましい。また、対アニオンXは、 HSO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$ が最も好ましく、より好ましくは Br^- 、 Cl^- であり、 HCO_2^- 、 CH_3COO^- 、 $HClO_4^-$ 、P-トルエンスルホン酸イオンが好ましい。

【0041】また上記AEMは、上述の1種又は2種以上使用してもよい。また、上記AEMの水溶液に水溶性

のラジカル重合性不飽和結合を有するモノマーを混合させてもよい。水溶性のラジカル重合性不飽和結合を有するモノマーとしては、例えばアクリル酸(AA)、メタクリル酸、アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタアクリレート、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。

【0042】AEM水溶液中のAEM濃度は、0.01～15wt%が好ましく、より好ましくは0.1～10wt%である。AEM濃度が0.01wt%未満の場合

には、金属表面へ皮膜が析出しにくくなる。このため、耐食性が低下する。一方、AEM濃度が15wt%を超える場合には、皮膜がむらになりやすく好ましくない。

【0043】金属素材浸漬時のAEM水溶液の処理pHは、2～9が好ましく、より好ましくは3～6である。処理pHが2未満の場合には、AEMが加水分解される。一方、処理pHが9を超えると、やはりAEMが加水分解される。

【0044】金属素材浸漬時のAEM水溶液の処理温度は、0～40℃であることが好ましく、より好ましくは10～20℃である。処理温度が0℃未満の場合には、AEM水溶液が凍る。一方、処理温度が40℃を超えると、AEMが加水分解される。AEM水溶液に対する金属素材の浸漬時間は、0.1秒～60秒が好ましく、より好ましくは1秒～15秒である。浸漬時間が0.1秒未満の場合には、金属表面へAEMが析出しにくくなる。このため、耐食性が低下する。一方、浸漬時間が60秒を超えても、所望の皮膜以上の効果は得られず、処理時間が長くなるもののみである。

【0045】上記(B)上記(A)のモノマー（すなわちAEM）とラジカル重合性不飽和モノマーとの共重合により得られる活性エステル基を有するエマルジョン（以下「AEP」という。なお、「AEP」はactive ester polymerの略である。）の水溶液に浸漬して皮膜を形成する工程は、図2に示す通りである。

【0046】AEPは、上述のAEMと特に水不溶性のラジカル重合性不飽和モノマーとの共重合体であって、AEP水溶液はエマルジョンの形態となる。

【0047】上記水不溶性のラジカル重合性不飽和モノマーとしては、スチレン、p-メチルスチレン、p-クロルメチルスチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、塩化ビニル等が挙げられる。上記水不溶性のラジカル重合性不飽和モノマーが2種以上、AEMに共重合されていてもよい。

【0048】AEPのガラス転移温度(Tg)は、-50～120℃であることが好ましく、より好ましくは-25～100℃である。Tgが120℃を超えると、次工程の加熱処理工程において、融着温度が高温となり作業性が悪くなる。

【0049】AEP水溶液中のAEP濃度は、1～50wt%が好ましく、より好ましくは10～30wt%である。AEP濃度が1wt%未満の場合には、金属表面へAEPが析出しにくくなる。このため、耐食性が低下する。一方、AEP濃度が50wt%を超える場合には、皮膜にむらができやすく好ましくない。

【0050】なお、金属素材浸漬時のAEP水溶液の処理pH、処理温度、浸漬時間は、上記(A)のAEMの場合と同様である。

【0051】上記(C)の複合エマルジョンは、無機粒子を核として、上記(A)のモノマーとラジカル重合性

不飽和モノマーとの共重合してなる被覆層で上記無機粒子が被覆された活性エステル基を有する複合エマルジョン（以下「AEP複合エマルジョン」という。）であって、上記(C)による皮膜形成方法は、図3に示す通り、AEP複合エマルジョンの水溶液に浸漬して皮膜を形成するものである。なお、ラジカル重合性不飽和モノマーとしては、上述の(B)のAEPの場合と同様のものを用いる。

【0052】AEP複合エマルジョンの核となる無機粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、フェライト、リン酸チタン、さらに鉄、亜鉛等の金属粒子等が挙げられる。また、この無機粒子の粒子径は、0.01～1μmが好ましく、より好ましくは0.01～0.5μmである。粒子径が0.01μm未満の場合には、良好なAEP複合エマルジョンが得られない。一方、粒子径が1μmを超える場合には、皮膜がむらになりやすく好ましくない。

【0053】また、上記(C)による皮膜形成方法におけるAEP複合エマルジョン水溶液中のAEP複合エマルジョンの濃度は、1～50wt%が好ましく、より好ましくは10～30wt%である。AEP複合エマルジョン濃度が1wt%未満の場合には、金属表面へAEP複合エマルジョンが析出しにくくなる。このため、耐食性が低下する。一方、AEP複合エマルジョン濃度が50wt%を超える場合には、皮膜がむらになりやすく好ましくない。

【0054】なお、金属素材浸漬時のAEP複合エマルジョン水溶液の処理pH、処理温度、浸漬時間は、上記(A)のAEMの場合と同様であり、AEP複合エマルジョンのガラス転移温度(Tg)は、AEPのガラス転移温度(Tg)と同様であるため説明を省略する。

【0055】(c-2)皮膜形成工程

(c-2)の皮膜形成工程は、上記(A)、(B)又は(C)の少なくとも1種の組成を含む水溶液に前記金属素材を浸漬し、この金属素材を陰極として、前記陰極と陽極との間に通電し、前記組成を電解重合させることにより皮膜を形成する工程である。なお、上記(A)、(B)又は(C)は上述のものと同様であるため、記載を省略する。

【0056】(A)の組成物の浸漬溶液濃度は、好ましくは0.01wt%～15wt%であり、より好ましくは0.1wt%～10wt%である。上記組成物の濃度が0.01wt%未満の場合には、金属表面へ上記(A)の組成物が析出しにくくなる。このため、皮膜が薄くなり耐食性が低下する。一方、上記いずれかの組成物の濃度が15wt%を超える場合には、上記組成物が電解重合中に凝集物が析出して、良好な皮膜形成を行うことができない。(B)又は(C)組成物の浸漬溶液濃度は、好ましくは1wt%～50wt%であり、より好ましくは10wt%～30wt%である。上記いずれか

の組成物の濃度が1wt%未満の場合には、金属表面上記(B)又は(C)の組成物が析出しにくくなる。このため、皮膜が薄くなり耐食性が低下する。一方、上記いずれかの組成物の濃度が50wt%を超える場合には、上記組成物が電気泳動中に凝集物が析出して、良好な皮膜形成を行うことができない。

【0057】また、電解重合時における電圧は、0.1～300Vが好ましく、より好ましくは5～50Vである。電圧が0.1V未満の場合には、金属表面に対する上記(A)、(B)又は(C)のいずれかの組成物の析出が不十分となり、皮膜が薄くなり耐食性が低下する。一方、電圧が300Vを超えた場合には、金属表面への上記(A)、(B)又は(C)の組成物の析出量は増えるものの、所望の耐食性を超える効果は得られず、経済性に劣る。

【0058】電解重合時の通電時間は、0.1秒～5分が好ましく、より好ましくは30秒～60秒である。通電時間が0.1秒未満の場合には、金属表面に対する上記(A)、(B)又は(C)の組成物の析出が不十分となり、皮膜が薄くなり耐食性が低下する。一方、通電時間が5分を超える場合には、金属表面に対する上記(A)、(B)又は(C)のいずれかの組成物の析出が増大するものの、所望の耐食性を超える効果は得られず、経済性に劣る。

【0059】なお、図1～図3に示される副生物を回収して、再度AEM、AEP又はAEPエマルジョンを製造して使用してもよい。

【0060】本発明の皮膜形成方法は、必要に応じて、上記(c)皮膜形成工程の後、水洗して、熱処理工程を加えてもよい。この加熱処理工程により、短時間で金属表面により強固な有機皮膜(すなわち、(A)及び(B)の組成物からなる皮膜)又は有機/無機皮膜(すなわち、(C)の組成物からなる皮膜)を固定することができる。なお、皮膜の膜厚は、0.01～1 μ mであることが好ましい。

【0061】熱処理工程

(A)のAEMを用いて皮膜形成した場合には、熱によりAEM同士重合して金属表面に強固な有機皮膜を形成する。なお、熱の代わりに光(例えば紫外線)を用いてもよい。

【0062】熱処理温度は、好ましくは70～150℃であり、より好ましくは90～120℃である。熱処理温度が70℃未満の場合には、AEMが重合せず、耐食性が低下する。一方、熱処理温度が150℃を超えても、重合速度に相違はなく、経済性が低下する。

【0063】また、熱処理時間は、10秒～10分が好ましく、より好ましくは30秒～5分である。熱処理時間が10秒未満の場合には、AEMが重合せず、耐食性が低下する。一方、熱処理時間が10分を超えても、重合率に相違はなく、経済性が低下する。

【0064】また、皮膜の重合率を上げるために、水溶性の重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤の添加の仕方としては、(i)(c)皮膜形成工程において金属表面にAEMを固定した後、このAEMが表面に固定された金属素材を以下に述べる重合開始剤の水溶液に更に浸漬してから熱処理を行ってもよく、また(ii)(c)皮膜形成工程中のAEM水溶液中に以下に述べる重合開始剤を予め添加して、この重合開始剤入りAEM水溶液に金属素材を浸漬し、その後AEM水溶液から引上げた後熱処理を行ってもよい。上記重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(以下「AIBA」と略す)、4,4'-アゾビス(4-シアノ苧草酸)、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビスイソブチルアミド二水和物、過硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜硫酸塩が好ましい。上記過硫酸塩等の無機重合開始剤の塩としては、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩が好ましい。

【0065】また、(B)のAEP及び(C)のAEP複合エマルジョンを用いて皮膜形成した場合には、熱によりAEP又はAEP複合エマルジョンを金属表面に融着させ、金属表面に強固な有機皮膜((B)の場合)又は有機/無機皮膜((C)の場合)を形成する。

【0066】熱処理温度は、使用する(B)のAEP又は(C)のAEP複合エマルジョンのガラス転移温度(Tg)以上の温度が好ましい。上記Tg未満の場合には、融着が不十分となり、耐食性がやや低下してしまう。

【0067】熱処理時間は、10秒～10分が好ましく、より好ましくは30秒～5分である。熱処理時間が10秒未満の場合には、AEMが重合せず、耐食性が低下する。一方、熱処理時間が10分を超えても、重合率に相違はなく、経済性が低下する。

【0068】また、皮膜の架橋度を上げるために、水溶性の架橋剤を添加してもよい。架橋剤の添加の仕方としては、(i)(c)皮膜形成工程において金属表面に(B)AEP又は(C)AEP複合エマルジョンを固定した後、上記組成物が表面に固定された金属素材を以下に述べる架橋剤の水溶液に更に浸漬してから熱処理を行ってもよく、また(ii)(c)皮膜形成工程中の(B)AEP水溶液又は(C)AEP複合エマルジョン水溶液中に以下に述べる架橋剤を予め添加して、この架橋剤入り(B)AEP水溶液又は(C)AEP複合エマルジョン水溶液に金属素材を浸漬し、その後上記水溶液から引上げ、熱処理を行ってもよい。

【0069】上記架橋剤としては、水溶性アミンが好適であり、水溶性アミンとしては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、2-トリシアミノエチルアミン等が好ましい。

【0070】なお、上記熱処理工程を経なくとも、

(c) 皮膜形成工程後、瞬時に、(A)のAEMはAEM同士架橋して強固な有機皮膜を形成する。また、(B)のAEP及び(C)のAEPエマルジョンは粒子間架橋して強固な有機皮膜を形成する。

【0071】更に、本発明の好ましい他の実施態様を以下に示す。

【0072】1. 本発明の皮膜形成方法における(b)前処理工程は、アミノ系カップリング剤及び/又はメルカプト系カップリング剤を溶媒に所定濃度溶解させ、この浸漬液中に金属素材を所定時間浸漬する方法である。

【0073】2. (b)前処理工程において、上記カップリング剤は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(トリメトキシシリプロピル)エチレンジアミン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネートの少なくとも1種のアミノ基を有するアミノ系カップリング剤、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランの少なくとも1種のメルカプト基を有するメルカプト系カップリング剤のいずれか1種以上である。

【0074】3. (b)前処理工程において、上記溶媒は、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、クロロホルム、塩化メチレンの少なくとも1種である。

【0075】4. (b)前処理工程において、浸漬液中の上記カップリング剤の濃度は、0.1~10wt%である。

【0076】5. (b)前処理工程において、浸漬液中の上記カップリング剤の濃度は、0.5~3wt%である。

【0077】6. (b)前処理工程において、金属素材の上記カップリング剤含有浸漬液中への浸漬時間は、0.1秒~10分である。

【0078】7. (b)前処理工程において、金属素材の上記カップリング剤含有浸漬液中への浸漬時間は、1秒~5分である。

【0079】8. 本発明の皮膜形成方法における(b)前処理工程は、アミノ系カップリング剤及び/又はメルカプト系カップリング剤を支持電解質とを溶媒に溶かして、金属素材を陰極にして、陰極と陽極との間に通電し、上記カップリング剤を電解重合させ、金属表面に重合させて固定化する方法である。

【0080】9. (b)前処理工程において、上記カップリング剤は、トリアジンチオール的一种である2,

4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンチオールモノナトリウム塩及び/又は2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンチオールトリナトリウム塩である。

【0081】10. 上記「9.」の(b)前処理工程において、上記溶媒は、水である。

【0082】11. 上記「9.」の(b)前処理工程において、上記支持電解質は、炭酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウム、の少なくとも1種である。

【0083】12. 上記「9.」の(b)前処理工程において、電解重合における電解質溶液の上記カップリング剤の濃度は、0.1mM~100mMである。

【0084】13. 上記「9.」の(b)前処理工程において、電解重合における電解質溶液の上記カップリング剤の濃度は、5mM~50mMである。

【0085】14. 上記「9.」の(b)前処理工程において、電解重合時における電流密度は、2.5~30mA/cm²である。

【0086】15. 上記「9.」の(b)前処理工程において、電解重合時における電流密度は、10~20mA/cm²である。

【0087】16. 上記「9.」の(b)前処理工程において、電解重合の通電時間は、10秒~5分である。

【0088】17. 上記「9.」の(b)前処理工程において、電解重合の通電時間は、30秒~60秒である。

【0089】18. (c)皮膜形成工程(c-1, c-2)において、上記AEMの水溶液に水溶性のラジカル重合性不飽和結合を有するモノマーを混合させる。

【0090】19. (c)皮膜形成工程(c-1, c-2)において、上記水溶性のラジカル重合性不飽和結合を有するモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタアクリレート、N-ビニルピロリドンの少なくとも1種である。

【0091】20. (c)皮膜形成工程(c-1, c-2)において、上記AEM水溶液中のAEM濃度は、0.01~15wt%である。

【0092】21. (c)皮膜形成工程(c-1, c-2)において、上記AEM水溶液中のAEM濃度は、0.1~10wt%である。

【0093】22. (c)皮膜形成工程(c-1, c-2)において、金属素材浸漬時のAEM水溶液の処理pHは、2~9である。

【0094】23. (c)皮膜形成工程(c-1, c-2)において、金属素材浸漬時のAEM水溶液の処理pHは、3~6である。

【0095】24. (c)皮膜形成工程(c-1, c-2)において、金属素材浸漬時のAEM水溶液の処理温度は、0~40℃である。

【0096】25. (c)皮膜形成工程(c-1, c-2)において、金属素材浸漬時のAEM水溶液の処理温

度は、10～20℃である。

【0097】26. (c) 皮膜形成工程(c-1)において、AEM水溶液に対する金属素材の浸漬時間は、0.1秒～60秒である。

【0098】27. (c) 皮膜形成工程(c-1)において、AEM水溶液に対する金属素材の浸漬時間は、1秒～15秒である。

【0099】28. (c) 皮膜形成工程(c-2)において、AEM水溶液及びAEP水溶液を電解重合させる際の電圧は0.1V～300Vであり、通電時間は0.1秒～5分である。

【0100】29. (c) 皮膜形成工程(c-2)において、AEM水溶液及びAEP水溶液を電解重合させる際の電圧は5V～50Vであり、通電時間は30秒～60秒である。

【0101】30. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)において、(B)組成物のエマルジョン(AEP)及び(C)組成物の複合エマルジョン(AEP複合エマルジョン)を製造する際に、上記(A)AEMと共重合されるラジカル重合性不飽和モノマーは、スチレン、p-メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルの少なくとも1種である。

【0102】31. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)において、(B)組成物のエマルジョン(AEP)及び(C)組成物の複合エマルジョン(AEP複合エマルジョン)のガラス転移温度(T_g)は、それぞれ-50～120℃である。

【0103】32. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)において、(B)組成物のエマルジョン(AEP)及び(C)組成物の複合エマルジョン(AEP複合エマルジョン)のガラス転移温度(T_g)は、それぞれ-25～100℃である。

【0104】33. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)において、浸漬水溶液中のAEP濃度又はAEP複合エマルジョン濃度は、1～50wt%である。

【0105】34. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)において、浸漬水溶液中のAEP濃度又はAEP複合エマルジョン濃度は、10～30wt%である。

【0106】35. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)において、(C)組成物の複合エマルジョン(AEP複合エマルジョン)の核である無機粒子は、シリカ、アルミナ、チタニア、フェライト、リン酸チタン、鉄粒子、亜鉛粒子の少なくとも1種である。

【0107】36. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)において、(C)組成物の複合エマルジョン(AEP複合エマルジョン)の核である無機粒子の粒子径は、0.01～1μmである。

【0108】37. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)において、(C)組成物の複合エマルジョン(AEP複合エマルジョン)の核である無機粒子の粒子径は、0.01～0.5μmである。

【0109】38. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)における熱処理温度は70～150℃であり、熱処理時間は10秒～10分である。

【0110】39. (c) 皮膜形成工程(c-1, c-2)における熱処理温度は90～120℃であり、熱処理時間は30秒～5分である。

【0111】40. 皮膜形成方法は、必要に応じて、上記(c)皮膜形成工程の後、水洗して、熱処理工程を行う。

【0112】41. AEM水溶液を用い、(c)皮膜形成工程(c-1)は上記「5.」、「7.」、「21.」、「23.」、「25.」、「27.」、「39.」である皮膜形成方法。

【0113】42. AEP水溶液を用い、(c)皮膜形成工程(c-1)は上記「5.」、「7.」、「32.」、「34.」、「37.」、「39.」である皮膜形成方法。

【0114】43. AEM水溶液を用い、(c)皮膜形成工程(c-2)は上記「5.」、「7.」、「21.」、「23.」、「25.」、「29.」、「39.」である皮膜形成方法。

【0115】44. AEP水溶液を用い、(c)皮膜形成工程(c-2)は上記「5.」、「7.」、「29.」、「34.」、「37.」、「39.」である皮膜形成方法。

【0116】

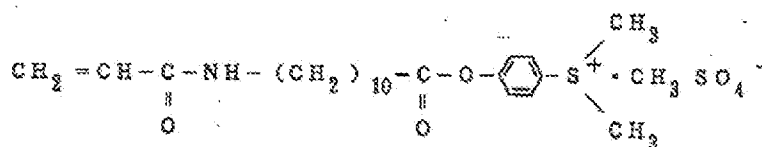
【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0117】実施例1～26及び比較例1～15

(1) (c) 皮膜形成工程で用いる組成物の製造方法：
製造例1. メカニカルスターラー、還流管、窒素導入管を装着した三口フラスコにスチレン41.7g、下記化15に示すアクリルアミドウンデカンノイルオキシフェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩(AUPDS)3.92g、重合開始剤としてAIBA0.54g、水200gを加えた後、約30分間室温でバブリングにより窒素置換した。次いで、60℃に保った恒温槽に設置し、窒素雰囲気下、攪拌速度350rpmで攪拌しながら、6時間重合を行った。反応後、凝集物を100メッシュの篩で濾過して、AEPを調製した。このAEPを「Aエマルジョン」とし、実施例及び比較例に供した。

【0118】

【化15】



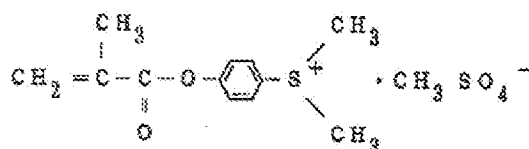
AUPDS

製造例2. 製造例1におけるAUPDSの代りに、下記化16に示すメタクリル酸フェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩(MAPDS)2.68gを用いて、製造例1に準じてAEPを調製した。このAEPを「Bエ

マルション」とし、実施例及び比較例に供した。

【0119】

【化16】



MAPDS

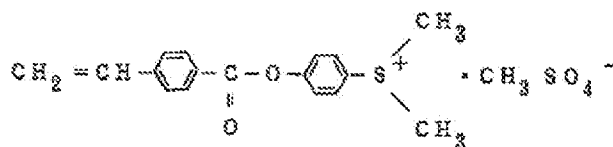
製造例3. 製造例2において、更にアクリル酸ブチル14.4gを添加して、製造例2に準じてAEPを調製した。このAEPを「Cエマルション」とし、実施例及び比較例に供した。

【0120】製造例4. 製造例1におけるAUPDSの代りに、下記化17に示す4-(4-ビニルベンゾイル

オキシ)フェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩(VBPDS)2.68gを用いて、製造例1に準じてAEPを調製した。このAEPを「Dエマルション」とし、実施例及び比較例に供した。

【0121】

【化17】



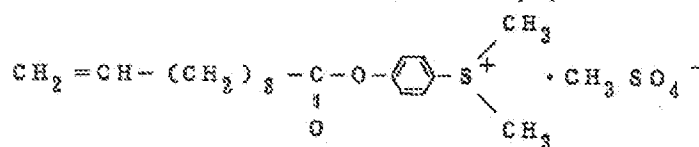
VBPDS

製造例5. メカニカルスクーラー、還流管、窒素導入管を装着した三口フラスコに、水50g、フェライト被覆磁性粒子0.1g、下記化18に示す10-ウンデセニルオキシフェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩(UPDS)0.035gを入れ、1時間超音波分散させ、6時間攪拌した後、フマル酸ジブチル0.018g及びスチレン0.017gを添加して、25℃で20時間攪拌した。次いで、開始剤として過硫酸カリウム(K

PS)0.007gを加え、窒素雰囲気下、攪拌速度350rpmで60℃で24時間重合した。反応後、凝集物を100メッシュの篩で濾過して、AEP複合エマルションを調製した。このAEP複合エマルションを「Eエマルション」とし、実施例及び比較例に供した。

【0122】

【化18】



UPDS

(2) 実施例及び比較例の皮膜形成方法:

実施例1. 0.3×3.0×7.0mmのSPCC鋼板(日本テストパネル(株)製)を2%脱脂剤の水溶液(日本ペイント(株)製の「サーフクリーナーT53」)に60℃で2分間浸漬し、水道水、更にイオン交換水で洗浄し、風乾後、1%イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製「ブレン

アクトKR44」)のIPA溶液に2分間浸漬し、室温で乾燥し表面処理片とした。この表面処理片を5%のMAPDS水溶液に15秒間浸漬し、水道水で洗浄後、120℃の熱風オープン中で5分間乾燥させて、(A)のAEMによる皮膜を形成した。

【0123】実施例2. 実施例1におけるMAPDSの代りにAUPDSを用い、その他は実施例1に準拠して

他の(A)のAEMによる皮膜を形成した。

【0124】実施例3. 実施例1におけるMAPDSの代りにVBPDSを用い、その他は実施例1に準拠して他の(A)のAEMによる皮膜を形成した。

【0125】実施例4. 実施例1の5%MAPDS水溶液にAIBAを1%添加し、その他は実施例1に準拠して他の(A)のAEMによる皮膜を形成した。

【0126】実施例5. 実施例1の5%MAPDS水溶液にアクリル酸を5%及びAIBAを1%添加し、その他は実施例1に準拠して他の(A)のAEMによる皮膜を形成した。

【0127】実施例6. 0.3×30×70mmのSPCC鋼板(日本テストパネル(株)製)を2%脱脂剤の水溶液(日本ペイント(株)製の「サーフクリーナーT53」)に60℃で2分間浸漬し、水道水、更にイオン交換水で洗浄し、風乾後、1%イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製の「フレンアクトKR44」)のIPA溶液に2分間浸漬し、室温で乾燥し表面処理片とした。この表面処理片を製造例1の「Aエマルション」(N.V. 20%)に15秒間浸漬し、水道水で洗浄後、120℃の熱風オープン中で5分間乾燥させて、(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0128】実施例7. 実施例6における「Aエマルション」の代りに「Bエマルション」を用い、その他は実施例6に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0129】実施例8. 実施例6における「Aエマルション」の代りに「Cエマルション」を用い、実施例6に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0130】実施例9. 実施例6における「Aエマルション」の代りに「Dエマルション」を用い、その他は実施例6に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0131】実施例10. 実施例6における「Aエマルション」の代りに「Eエマルション」を用い、その他は実施例6に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0132】実施例11. SPCC鋼板の代わりにアルミ板を用い、その他は実施例6に準拠して(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0133】実施例12. SPCC鋼板の代わりに銅板を用い、その他は実施例6に準拠して(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0134】実施例13. 実施例6において、熱乾燥前に架橋剤であるエチレンジアミン(EDA)溶液に浸漬し、その他は実施例6に準拠して(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0135】実施例14. 0.3×30×70mmのSPCC鋼板(日本テストパネル(株)製)を2%脱脂剤

の水溶液(日本ペイント(株)製の「サーフクリーナーT53」)に60℃で2分間浸漬し、水道水、更にイオン交換水で洗浄し、風乾後、1%の3-メチルカプトプロピルトリメトキシシラン(東レダウ(株)製の「SH6062」)のIPA溶液に2分間浸漬し、室温で乾燥し表面処理片とした。この表面処理片を製造例1の「Aエマルション」(N.V. 20%)に15秒間浸漬し、水道水で洗浄後、120℃の熱風オープン中で5分間乾燥させて、カップリング剤を代えた(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0136】実施例15. 実施例14における「Aエマルション」の代りに「Bエマルション」を用い、その他は実施例14に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0137】実施例16. 実施例14における「Aエマルション」の代りに「Cエマルション」を用い、実施例14に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0138】実施例17. 実施例14における「Aエマルション」の代りに「Dエマルション」を用い、その他は実施例14に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0139】実施例18. 実施例14における「Aエマルション」の代りに「Eエマルション」を用い、その他は実施例14に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0140】実施例19. 0.3×30×70mmのSPCC鋼板(日本テストパネル(株)製)を2%脱脂剤の水溶液(日本ペイント(株)製の「サーフクリーナーT53」)に60℃で2分間浸漬し、水道水、更にイオン交換水で洗浄後、2,4,6-トリメチルカプト-*s*-トリアジンチオールモノナトリウム塩水溶液で定電流法により電流密度15mA/cm²、30秒間通電し、イオン交換水で洗浄し、風乾し表面処理片とした。この表面処理片を製造例1の「Aエマルション」(N.V. 20%)に15秒間浸漬し、水道水で洗浄後、120℃の熱風オープン中で5分間乾燥させて、カップリング剤を代えた(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0141】実施例20. 実施例19における「Aエマルション」の代りに「Bエマルション」を用い、その他は実施例19に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0142】実施例21. 実施例19における「Aエマルション」の代りに「Cエマルション」を用い、実施例19に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0143】実施例22. 実施例19における「Aエマルション」の代りに「Dエマルション」を用い、その他は実施例19に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0144】実施例23. 実施例19における「Aエマルジョン」の代りに「Eエマルジョン」を用い、その他は実施例19に準拠して他の(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0145】実施例24. SPCC鋼板の代わりに亜鉛板を用い、その他は実施例6に準拠して(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0146】実施例25. SPCC鋼板の代わりに溶融亜鉛めっき鋼板を用い、更に実施例6における「Aエマルジョン」の代りに「Bエマルジョン」を用い、その他は実施例6に準拠して(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0147】実施例26. 0.3×30×70mmのSPCC鋼板(日本テストパネル(株)製)を2%脱脂剤の水溶液(日本ペイント(株)製の「サーフクリーナーT53」)に60℃で2分間浸漬し、水道水、更にイオン交換水で洗浄し、風乾後、1%イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製「プレニアクトKR44」)のIPA溶液に2分間浸漬し、室温で乾燥し表面処理片とした。この表面処理片を製造例1の「A」エマルジョン(N.V. 20%)に電圧5V、60秒間通電し、イオン交換水で洗浄し、120℃の熱風オーブン中で5分間乾燥させて、(B)のAEPによる皮膜を形成した。

【0148】比較例1. 実施例1におけるMAPDSの代りにアクリル酸(AA)を用い、その他は実施例1に準拠して皮膜を形成した。

【0149】比較例2. 実施例1におけるMAPDSの代りにアクリル酸(AA)を用い、更にアクリル酸水溶液にAIBAを1%添加して、その他は実施例1に準拠して皮膜を形成した。

【0150】比較例3. 実施例1におけるイソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製「プレニアクトKR44」)の代わりに3-グリシドキシプロピルエトキシシラン(チッソ(株)製「S510」)を用い、その他は実施例1に準拠して皮膜を形成した。

【0151】比較例4. 実施例4におけるイソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製「プレニアクトKR44」)の代わりに3-クロロプロピルエトキシシラン(チッソ(株)製「S620」)を用い、その他は実施例4に準拠して皮膜を形成した。

【0152】比較例5. 実施例4におけるイソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製「プレニアクトKR44」)の代わりに3-グリシドキシプロピルエトキシシラン(チッソ(株)製「S510」)を用い、その他は実施例4に準拠して皮膜を形成した。

【0153】比較例6. 実施例6におけるイソプロピル

トリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製「プレニアクトKR44」)の代わりに3-グリシドキシプロピルエトキシシラン(チッソ(株)製「S510」)を用い、その他は実施例6に準拠して皮膜を形成した。

【0154】比較例7. 実施例14におけるイソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製「プレニアクトKR44」)の代わりに3-グリシドキシプロピルエトキシシラン(チッソ(株)製「S510」)を用い、その他は実施例14に準拠して皮膜を形成した。

【0155】比較例8. 実施例6におけるイソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製「プレニアクトKR44」)の代わりに3-クロロプロピルエトキシシラン(チッソ(株)製「S620」)を用い、その他は実施例6に準拠して皮膜を形成した。

【0156】比較例9. 実施例14におけるイソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート(味の素(株)製「プレニアクトKR44」)の代わりに3-クロロプロピルエトキシシラン(チッソ(株)製「S620」)を用い、その他は実施例14に準拠して皮膜を形成した。

【0157】比較例10. 実施例6における「Aエマルジョン」の代りに「ニッペマイクロジェルE-5003」(日本ペイント(株)製、架橋剤樹脂粒子であって組成:n-ブチルアクリレート、粒子径60nm)を用い、その他は実施例6に準拠して皮膜を形成した。

【0158】比較例11. 実施例14における「Aエマルジョン」の代りに「ニッペマイクロジェルE-5003」(日本ペイント(株)製、架橋剤樹脂粒子であって組成:n-ブチルアクリレート、粒子径60nm)を用い、その他は実施例14に準拠して皮膜を形成した。

【0159】比較例12. 実施例6における「Aエマルジョン」の代りに「ニッペマイクロジェルE-1001」(日本ペイント(株)製、架橋剤樹脂粒子であって組成:スチレン、粒子径100nm)を用い、その他は実施例6に準拠して皮膜を形成した。

【0160】比較例13. 実施例14における「Aエマルジョン」の代りに「ニッペマイクロジェルE-1001」(日本ペイント(株)製、架橋剤樹脂粒子であって組成:スチレン、粒子径100nm)を用い、その他は実施例14に準拠して皮膜を形成した。

【0161】比較例14. 実施例6における「Aエマルジョン」の代りに「ニッペマイクロジェルE-3101」(日本ペイント(株)製、架橋剤樹脂粒子であって組成:スチレン、粒子径300nm)を用い、その他は実施例6に準拠して皮膜を形成した。

【0162】比較例15. 実施例14における「Aエマルジョン」の代りに「ニッペマイクロジェルE-310

1」(日本ペイント(株)製、架橋剤樹脂粒子であって組成:スチレン、粒子径300nm)を用い、その他は実施例14に準拠して皮膜を形成した。

【0163】(3)評価方法:

密着性試験:ゴバン目試験

塗膜にカッターで1mm平方の升目100個を描き、そのうえ型セロハンテープを圧着して瞬間的に引き剥がして、100個の升目の塗膜の離脱状態を調べ、残升目数で評価した。

【0164】耐食性試験:試験片を水道水に浸漬し、

24時間後の金属表面の錆の発生状況を評価した。

【0165】

◎ : 錆発生が全面積の5%未満

○ : 錆発生が全面積の30%未満

△ : 錆発生が全面積の50%未満

× : 錆発生が全面積の50%以上

上記実施例及び比較例の皮膜の評価結果を表1及び表2に示す。

【0166】

【表1】

	金属材料	前処理剤	皮膜形成組成物	重合開始剤 又は架橋剤	評価項目	
					密着性	耐食性
実施例	1 鉄	KR44	MAPDS	-	100	○
	2 鉄	KR44	AUPDS	-	100	○
	3 鉄	KR44	VBPDS	-	100	○
	4 鉄	KR44	MAPDS	AIBA	100	◎
	5 鉄	KR44	MAPDS AA	AIBA	100	◎
	6 鉄	KR44	Aエマルジョン	-	100	◎
	7 鉄	KR44	Bエマルジョン	-	100	◎
	8 鉄	KR44	Cエマルジョン	-	100	◎
	9 鉄	KR44	Dエマルジョン	-	100	◎
	10 鉄	KR44	Eエマルジョン	-	100	◎
	11 アルミ	KR44	Aエマルジョン	-	100	◎
比較例	12 鋼	KR44	Aエマルジョン	-	100	◎
	13 鉄	KR44	Aエマルジョン	EDA	100	◎
	14 鉄	SH6062	Aエマルジョン	-	82	○
	15 鉄	SH6062	Bエマルジョン	-	93	○
	16 鉄	SH6062	Cエマルジョン	-	85	○
	17 鉄	SH6062	Dエマルジョン	-	98	○
	18 鉄	SH6062	Eエマルジョン	-	80	○
	19 鉄	TTN	Aエマルジョン	-	82	○
	20 鉄	TTN	Bエマルジョン	-	98	○
	21 鉄	TTN	Cエマルジョン	-	91	○
	22 鉄	TTN	Dエマルジョン	-	87	○
	23 鉄	TTN	Eエマルジョン	-	81	○
	24 亜鉛	KR44	Aエマルジョン	-	100	○
	25 溶融亜鉛めっき鋼板	KR44	Bエマルジョン	-	100	○
	26 鉄	KR44	Aエマルジョン	-	100	◎

【表2】

		金属素材	前処理液	皮膜形成剤	重合開始剤 又は架橋剤	評価項目	
						密着性	耐食性
比	1	鉄	KR44	AA	—	剥離せず	×
	2	鉄	KR44	AA	AIBA	剥離せず	×
	3	鉄	SS10	MAPDS	—	剥離せず	×
	4	鉄	SS10	MAPDS	AIBA	剥離せず	×
	5	鉄	SS20	MAPDS	AIBA	剥離せず	×
鉄	6	鉄	SS10	Aエマルジョン	—	剥離せず	×
	7	鉄	SS10	Aエマルジョン	EDA	剥離せず	×
	8	鉄	SS20	Aエマルジョン	—	剥離せず	×
	9	鉄	SS20	Aエマルジョン	EDA	剥離せず	×
	10	鉄	KR44	Fエマルジョン	—	剥離せず	×
銅	11	鉄	KR44	Fエマルジョン	EDA	剥離せず	×
	12	銅	KR44	Gエマルジョン	—	剥離せず	×
	13	鉄	KR44	Gエマルジョン	EDA	剥離せず	×
	14	鉄	KR44	Hエマルジョン	—	剥離せず	×
	15	鉄	KR44	Hエマルジョン	EDA	剥離せず	×

注) Fエマルジョン: 「ニッペマイクロジェルE-5003」(日本ペイント(株)製、
架橋剤樹脂粒子であって組成: n-ブチルアクリレート、
粒子径50nm)

Gエマルジョン: 「ニッペマイクロジェルE-1001」(日本ペイント(株)製、
架橋剤樹脂粒子であって組成: スチレン、粒子径100nm)

Hエマルジョン: 「ニッペマイクロジェルE-3101」(日本ペイント(株)製、
架橋剤樹脂粒子であって組成: スチレン、粒子径300nm)

これらの結果から、本発明の皮膜形成方法によれば、耐食性、塗膜密着性のいずれの性能も優れていることが判明した。

【0167】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る皮膜形成方法によれば、リンやクロム化合物等の有害物質を使用せず、金属素材との密着性及び耐食性に優れた有機皮膜又は有機/無機皮膜を金属表面に被覆することができる。更に、スラッジを発生させることもない。また、図1～

3に示す副生物によるインヒビター効果も期待できる。

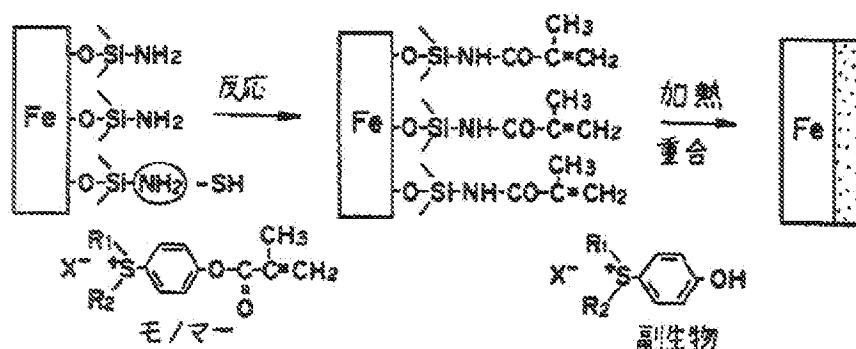
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の(c)皮膜形成工程における(A)組成物による皮膜形成方法を説明する図である。

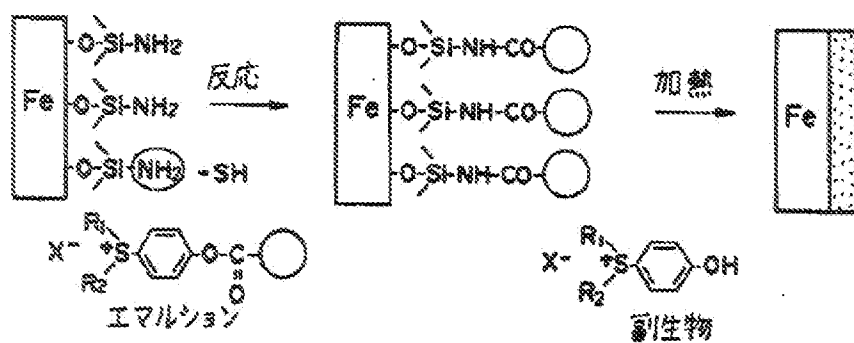
【図2】 本発明の(c)皮膜形成工程における(B)組成物による皮膜形成方法を説明する図である。

【図3】 本発明の(c)皮膜形成工程における(C)組成物による皮膜形成方法を説明する図である。

【図1】



【図2】



【図3】

